

OSP-17549

PC-8929 ①  
ISR 21.7.1997 31151  
S 1714

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 741 196 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

06.11.1996 Patentblatt 1996/45

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C23C 16/40, C23C 16/44

(21) Anmeldenummer: 96106983.8

(22) Anmeldetag: 03.05.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT DE FR GB IE IT

(30) Priorität: 05.05.1995 DE 19516669

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
80333 München (DE)

(72) Erfinder:

- Gabric, Zvonimir  
85604 Zorneding (DE)
- Spindler, Oswald, Dr. rer. nat.  
85591 Vaterstetten (DE)

### (54) Verfahren zur Abscheidung einer Siliziumoxidschicht

(57) Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Abscheidung einer Siliziumoxidschicht mittels einer ozonaktivierte Gasphasenabscheidung unter Verwendung von Tetraethylortosilikat (TEOS), bei dem ein anfänglich hohes Gasflußverhältnis von TEOS zu Ozon zunehmend zu einem kleinen stationären Verhältnis geändert wird. Es ergibt sich eine homogene Siliziumoxidschicht.

EP 0 741 196 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung einer Siliziumoxidschicht.

Siliziumoxidschichten können unter anderem nach dem sogenannten TEOS (Tetraethylortosilikat)-Verfahren mittels einer Gasphasenabscheidung (CVD) hergestellt werden. Bekannt ist, daß die Gasphasenabscheidung durch Zugabe von Ozon im Gasfluß aktiviert wird. Nachteilig an dem ozonaktivierten TEOS-Prozeß sind die unterschiedlichen Abscheidecharakteristiken in Abhängigkeit von dem Basismaterial. So ist die Abscheiderate auf einem thermischen Oxid niedriger als auf Silizium.

Die Veröffentlichung K. Fujino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu und K. Maeda: Dependence of Deposition Characteristics on Base Materials in TEOS and Ozone CVD at Atmospheric Pressure, J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 2, February 1991, p. 550 schlägt als Verbesserung vor, zunächst eine erste Schicht bei einer niedrigen Ozonkonzentration abzuscheiden und danach eine zweite Schicht in der gewünschten Schichtdicke bei hoher Ozonkonzentration abzuscheiden. Dies hat den Nachteil, daß zwei getrennte Schichten entstehen, so daß nicht sicher verhindert werden kann, daß eine ungleichförmige Abscheidung unter Lunkerbildung und/oder Stöchiometrieschwankungen erfolgt. Darüberhinaus ist die prozeßtechnische Handhabung umständlich, da die Abscheideverhältnisse für beide Schichten neu eingestellt werden müssen.

Auf der nachfolgend an die vorgenannte Veröffentlichung von den gleichen Autoren veröffentlichten Druckschrift: Surface Modification of Base Materials for TEOS/O<sub>3</sub> Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition, J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 6, June 1992, p. 1690 ist bekannt, bei einer ozonaktivierten Siliziumoxid-Gasphasenabscheidung mittels TEOS ein Stickstoff- oder Argonplasma zu verwenden. Durch die Aussetzung der Oberflächen gegenüber dem Stickstoffplasma werden die Oberflächenenergien nivelliert, um so für den anschließenden eigentlichen TEOS-Prozeß eine gleichmäßige Bekeimung der abzuscheidenden Schicht zu erzielen. Bei der Verwendung von Argonplasma werden die Oberflächenenergien dadurch equalisiert, daß die unterschiedliche Oberflächenkonstitution durch Absputtern der inhomogenen Schicht beseitigt wird. Auch diese Prozesse führen zu einer mangelhaften Schichtqualität und zu einer ungenügenden Reproduzierbarkeit, so daß sie für einen Fertigungseinsatz nicht in Frage kommen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die vorgenannten Nachteile bei einem ozonaktivierten TEOS-Prozeß zu vermeiden.

Diese Aufgabe löst die Erfindung mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Weiterbildungen der Erfindung sind in Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die Erfindung erzielt eine sehr homogene Siliziumoxidschicht ohne Stöchiometrieschwankungen dadurch, daß zu Beginn der Gasphasenabscheidung

das Gasflußverhältnis von TEOS zu Ozon sehr hoch ist und anschließend geändert wird bis zum Erreichen eines stationären Verhältnisses, bei dem das Gasflußverhältnis von TEOS zu Ozon klein ist.

Typischerweise beträgt bei einem Ausführungsbeispiel das anfängliche Gasflußverhältnis von TEOS zum ozonhaltigen Gas etwa 10, während beim nach etwa 1 1/2 Minuten erreichten stationären Gasflußverhältnis der Wert 0,4 erreicht wird.

Es ist vorteilhaft, ausgehend vom anfänglichen Gasflußverhältnis, zunächst den TEOS-Gasfluß konstant zu halten und den Ozon-Gasfluß zu steigern. Während anschließend der Ozon-Gasfluß weiter bis zu seinem stationären Endwert gesteigert wird, kann der TEOS-Gasfluß bis zu seinem stationären Endwert verringert werden. Die Veränderung erfolgt deshalb vorzugsweise nichtlinear, aber auch eine lineare Veränderung des Verhältnisses ist möglich.

Durch die Steigerung des mit einem Ozongenerator erzeugten Ozon-Gasflusses nimmt gleichzeitig während dieser Startphase der Anteil von Sauerstoff am Gesamtgasfluß ab. Dies ist in der nachfolgenden Tabelle mit Prozeßparametern eines Ausführungsbeispiels in der ersten Spalte festgelegt, während die zweite und die dritte Spalte den Gasfluß des Ozons bzw. von TEOS angeben. Bei weitgehend konstantem O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>-Gasfluß verändert sich deshalb das Verhältnis dieser beiden Gase von einem niedrigen Ozonanteil zu einem hohen Ozonanteil.

Die Änderung des Verhältnisses von den anfänglichen Gasflußbedingungen zu den stationären Gasflußverhältnissen erfolgt vorzugsweise kontinuierlich, in der Praxis jedoch üblicherweise in zeitlichen Abstufungen. Um die für die Desensibilisierung des Abscheideprozesses erforderlichen Bedingungen zu verbessern, wird das anfängliche Gasflußverhältnis von TEOS zu Ozon zunächst langsam, danach aber vergleichsweise schnell zum stationären Endwert geändert. Während der gesamte Startprozeß bis zum Erreichen des stationären Endwerts etwa 1 1/2 Minuten dauert, ist etwa zur Hälfte dieser Gesamtzeit der anfängliche TEOS-Gesamtfluß noch konstant geblieben, während der ozonhaltige Gasfluß etwa das 2 1/2-fache des anfänglichen Wertes beträgt. Insgesamt beträgt deshalb das Verhältnis der Gasflüsse von TEOS zu Ozon zu diesem Zeitpunkt noch etwa 4. Durch die dann einsetzenden gegensinnigen Änderungen des TEOS-Gasflusses und des Ozon-Gasflusses wird der TEOS-Gasfluß am Ende des Startprozesses auf etwa 2/3 seines anfänglichen Wertes reduziert, während der Ozonfluß mehr als das 15-fache des anfänglichen Gasflusses beträgt.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über beispielhaft mögliche Prozeßparameter. Die nicht angeführten Parameter wie Druck und Temperatur entsprechen denen eines bekannten Standardprozesses, z. B. etwa 600 Torr und etwa 400 °C.

Zeit	O <sub>2</sub> [sccm]*	O <sub>3</sub> [sccm]	TEOS [sccm]
15"	5000	300	3000
11"	5000	500	3000
18"	5000	750	3000
15"	5000	1000	2800
12"	4000	2000	2600
9"	3000	3000	2400
6"	2000	4000	2200
3"	1000	5000	2000
X"	---	5000	2000

\* sccm = Standard cm<sup>3</sup> Gasfluß

5                    7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Veränderung  
des Gasflußverhältnisses von TEOS zu Ozon stu-  
fenweise erfolgt.

10                 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Veränderung  
der Gasflußverhältnisse anfänglich langsam und  
dann nichtlinear zunehmend erfolgt.

15

20

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung einer Siliziumoxid- 25  
schicht mittels einer ozonaktivierten Gasphasenab-  
scheidung unter Verwendung von  
Tetraethylortosilikat (TEOS), bei dem ein anfänglich  
hohes Gasflußverhältnis von TEOS zu Ozon  
zunehmend zu einem kleinen stationären Verhält- 30  
nis geändert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß anfänglich der 35  
TEOS-Gasfluß ein mehrfaches des Ozon-Gasflus-  
ses ist und beim stationären Verhältnis der Ozon-  
Gasfluß ein Mehrfaches des TEOS-Gasflusses ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß ausgehend von 40  
den anfänglichen Bedingungen der TEOS-Gasfluß  
vermindert und der Ozon-Gasfluß vergrößert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß ausgehend von 45  
den anfänglichen Verhältnissen zunächst der ozon-  
haltige Gasfluß gesteigert wird und der TEOS-Gas-  
fluß konstant bleibt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, 50  
dadurch gekennzeichnet, daß das stationäre Ver-  
hältnis der Gasflüsse nach etwa 1 1/2 Minuten  
erreicht ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, 55  
dadurch gekennzeichnet, daß die Veränderung  
des Gasflußverhältnisses von TEOS zu Ozon konti-  
nuierlich erfolgt.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 96106983.8						
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int Cl 6)						
A	<u>EP - A - 0 272 140</u> (APPLIED MATERIALS, INC.) * Zusammenfassung; Ansprüche 23-53 * --	1-8	C 23 C 16/40 C 23 C 16/44						
A	<u>EP - A - 0 239 664</u> (IBM DEUTSCHLAND GMBH) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-9 * --	1-8							
A	<u>EP - A - 0 212 691</u> (FOCUS SEMICONDUCTOR SYSTEMS, INC.) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-11 * ----	1-8							
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int Cl 6)						
			C 23 C						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>WIEN</td> <td>23-07-1996</td> <td>HAUK</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  P : Zwischenliteratur  T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie. Übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	WIEN	23-07-1996	HAUK
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
WIEN	23-07-1996	HAUK							